

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **60-101173**

(43)Date of publication of application : **05.06.1985**

(51)Int.CI. **C09K 11/61**

G21K 4/00

(21)Application number : **58-208727** (71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22)Date of filing : **07.11.1983** (72)Inventor : **NAKAMURA TAKASHI
TAKAHASHI KENJI**

(54) PHOSPHOR AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a bivalent europium-activated halide phosphor which emits light in a wavelength range of near-ultraviolet light to blue light by the excitation of irradiation, by firing a starting material mixture having a specified composition in a weakly reducing atmosphere. **CONSTITUTION:** A starting material mixture for the titled phosphor is prep'd. so as to satisfy the relationship defined by formula I. The mixture is fired at 500W 1,300°C in a weakly reducing atmosphere to obtain a bivalent europium-activated composite halide phosphor of formula II. In the formulas, MII is at least one alkaline earth metal selected from among Ba, Sr and Ca; MI is at least one alkali metal selected from among Rb and Cs; X is at least one member selected from among Cl, Br and I; X' is at least one member selected from among F, Cl, Br and I; $0 < a \leq 4.0$ and $0 < x \leq 0.2$. The phosphor of formula II

where MI is Cs and $0 < a \leq 1.5$, exhibits high stimulated emission.

M ■ F X ■ ■ M ■ X ■ R U ■

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-101173

⑤Int.Cl.⁴
 C 09 K 11/61
 G 21 K 4/00

識別記号 庁内整理番号
 7215-4H
 6656-2G

④公開 昭和60年(1985)6月5日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

④発明の名称 蛍光体およびその製造法

②特 願 昭58-208727
 ②出 願 昭58(1983)11月7日

②発明者 中 村 隆 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム
 株式会社内
 ②発明者 高 橋 健 治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム
 株式会社内
 ①出願人 富士写真フィルム株式
 会社 南足柄市中沼210番地
 ④代理人 弁理士 柳川 泰男

明細書

1. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 組成式 (I) :

$M^a F X + a M^b X' : x E u \rightarrow$ (I)

(ただし、 M^a は Ba 、 Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^b は Rb および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； X は Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； X' は F 、 Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして a および x はそれぞれ $0 < a \leq 4 : 0$ および $0 < x \leq 0 : 2$ の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロビウム試薬複合ハロゲン化物蛍光体。

2. 組成式 (I) における M^a が Cs であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光

体。

3. 組成式 (I) における a が $0 < a \leq 1 : 5$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の蛍光体。

4. 組成式 (I) における a が 1 であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の蛍光体。

5. 組成式 (I) における X が Br であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

6. 組成式 (I) における X' が Br および I のうちの少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

7. 組成式 (I) における M^a が Ba であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

8. 組成式 (I) における x が $1 : 0 \rightarrow x \leq 1 : 0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

9. 化学量論的に組成式 (II) :

$M^a F X + a M^b X' : x E u$ (II)

(ただし、 $M^{\#}$ は Ba 、 Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M' は Rb および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； X は Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； X' は F 、 Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして a および x はそれぞれ $0 < a \leq 4.0$ および $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製したのち、この混合物を弱還元性雰囲気中で 500 乃至 1300°C の範囲の温度で焼成することを特徴とする組成式(I)：



(ただし、 $M^{\#}$ 、 M' 、 X 、 X' 、 a および x の定義は前述と同じである)

で表わされる二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の製造法。

10. 組成式(II)における M' が Cs である

ことを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の蛍光体の製造法。

11. 組成式(II)における a が $0 < a \leq 1$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の蛍光体の製造法。

12. 組成式(II)における a が 1 であることを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の蛍光体の製造法。

13. 組成式(II)における X が Br であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の蛍光体の製造法。

14. 組成式(II)における X' が Br および I のうちの少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の蛍光体の製造法。

15. 組成式(II)における $M^{\#}$ が Ba であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の蛍光体の製造法。

16. 組成式(II)における x が $1.0^{-2} \leq x \leq 1.0^{-1}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の蛍光体の製造法。

17. 蛍光体原料混合物の焼成を 700 乃至 1000°C の範囲の温度で行なうことの特徴とする特許請求の範囲第9項記載の蛍光体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロビウムにより賦活されている複合ハロゲン化物蛍光体およびその製造法に関するものである。

二価のユーロビウムで賦活したハロゲン化物系蛍光体の一様として、従来より二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体 ($M^{\#}FX : Eu^{2+}$ 、ただし $M^{\#}$ は Ba 、 Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 X は弗素以外のハロゲンである) がよく知られている。たとえば、特公昭51-28591号公報に開示されているように、この蛍光体は X 線、電子線および紫外線などの放射線で励起すると 390 nm 付近に発光極大を有する近紫外外光(瞬時発光)を示し、特に X 線撮影などにおいて用いられる放射線増感スク

リーン用の蛍光体として有用であることが知られている。

さらに近年になって、上記二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、 X 線、電子線および紫外線などの放射線を照射したのち、可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外外発光を示すこと、すなわち、該蛍光体は輝尻発光を示すことが見出されている。このような理由により、たとえば特開昭55-12143号公報に開示されているように、この蛍光体は、蛍光体の輝尻性を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として非常に注目されている。

上述のように、二価ユーロビウム賦活ハロゲン化物系蛍光体の一様として、従来より上記二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体が知られているが、本発明は、この二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体とは組成および結晶構造の異なる二価ユーロビウム賦活ハロゲン化物系蛍光体およびそ

の製造法を提供するものである。

すなわち、本発明は新規な二価ユーロビウム賦活ハロゲン化物系蛍光体、およびその製造法を提供することを目的とするものである。

本発明者等は、上記目的を達成するために種々の研究を行なってきた。その結果、上記二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体を製造するために用いられる蛍光体原料混合物に、さらにR_bおよびC_sの弗化物、塩化物、臭化物および沃化物からなるアルカリ金属ハロゲン化物群より選ばれる化合物の少なくとも一種を適当量混合したのち、この混合物を弱還元性雰囲気中で500～1300℃の範囲の温度で焼成する場合には、上記二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体とは結晶構造の異なる新規な蛍光体が得られることを見出し、本発明に至ったのである。

すなわち、本発明の蛍光体は、組成式(I)：



(ただし、M²⁺はBa、SrおよびCaからな

る群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；M²⁺はR_bおよびC_sからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XはCl₂、Br₂およびI₂からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；X'はF、Cl₂、Br₂およびI₂からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaおよびxはそれぞれ0 < a ≤ 4.0 および0 < x ≤ 0.2の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体である。

また、本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の製造法は、化学量論的に組成式(II)：



(ただし、M²⁺はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；M²⁺はR_bおよびC_sからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり；XはCl₂、Br₂およびI₂からなる群より選ばれ

る少なくとも一種のハロゲンであり；X'はF、Cl₂、Br₂およびI₂からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaおよびxはそれぞれ0 < a ≤ 4.0 および0 < x ≤ 0.2の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製したのち、この混合物を弱還元性雰囲気中で500乃至1300℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする。

組成式(I)で表わされる本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射した後、450～900nmの波長領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝光発光を示す。特に組成式(I)においてM²⁺がC_sであり、aが0 < a ≤ 1.5の範囲の数値である蛍光体は、上記従来の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体よりも高輝度の輝光発光を示す。

また、組成式(I)で表わされる本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体は、X

線、紫外線、電子線などの放射線を照射して励起する場合にも近紫外乃至青色領域に発光(瞬時発光)を示す。

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明の二価ユーロビウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体は、たとえば、以下に記載するような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

- 1) BaF₂、SrF₂およびCaF₂からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属弗化物、
- 2) BaCl₂、SrCl₂、CaCl₂、BaBr₂、SrBr₂、CaBr₂、BaI₂、SrI₂およびCaI₂からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属ハロゲン化物、
- 3) R_bF、CsF、R_bCl、CsCl、R_bBr、CsBr、R_bIおよびCsIからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化物、

4) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのユーロピウムの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のユーロピウム化合物、

を用意する。場合によっては、さらにハロゲン化アンモニウム (NH_4X^- ; ただし、 X^- は Cl^- 、 Br^- または I^- である)などをフラックスとして使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記1)のアルカリ土類金属弗化物、2)のアルカリ土類金属ハロゲン化物、3)のアルカリ金属ハロゲン化物および4)のユーロピウム化合物を用いて、化学量論的に、組成式(II)：



(ただし、 M^{a} は Ba 、 Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^{b} は Rb および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； X は Cl^- 、 Br^- および I^- からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； X' は F^- 、 Cl^- 、 Br^- および I^- からなる群より選ばれる少な

くとも一種のハロゲンであり；そして a および x はそれぞれ $0 < \text{a} \leq 4.0$ および $0 < \text{x} \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように秤量混合して、蛍光体原料の混合物を調製する。

本発明の蛍光体の製造法において、主として輝尻発光輝度の点から、組成式(II)においてアルカリ金属を表わす M^{a} は Cs であるのが好ましく、この場合にその量を表わす a 値は $0 < \text{a} \leq 1.5$ の範囲にあるのが好ましい。同じく主として輝尻発光輝度の点から、組成式(II)においてアルカリ土類金属を表わす M^{b} は Ba であるのが、ハロゲンを表わす X は Br^- であるのが、同じくハロゲンを表わす X' は Br^- および I^- のうちの少なくとも一種であるのが、またユーロピウムの試活量を表わす x 値は $1.0 \times 10^{-2} \leq \text{x} \leq 1.0 \times 10^{-1}$ の範囲にあるのが好ましい。

蛍光体原料混合物の調製は、

i) 上記1)、2)、3)および4)の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよく、

あるいは、

ii) まず、上記1)、2)および3)の蛍光体原料を混合し、この混合物を 100°C 以上の温度で数時間加熱したのち、得られた熱処理物に上記4)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよいし、あるいは、

iii) まず、上記1)、2)および3)の蛍光体原料を懸濁液の状態で混合し、この懸濁液を加温下(好ましくは $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$)で減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥などにより乾燥し、しかるのち得られた乾燥物に上記4)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

なお、上記iii)の方法の変法として、上記1)、2)、3)および4)の蛍光体原料を混合し、得られた混合物に上記熱処理を施す方法、あるいは上記1)、2)および4)の蛍光体原料を混合し、この混合物に上記熱処理を施し、得られた熱処理物に上記3)の蛍光体原料を混合する方法を利用してもよい。また、上記iii)の方法の変法として、上記1)、2)、3)および4)の蛍光体

原料を懸濁液の状態で混合し、この懸濁液を乾燥する方法、あるいは上記1)、2)および4)の蛍光体原料を懸濁液の状態で混合し、この懸濁液を乾燥したのち得られた乾燥物に上記3)の蛍光体原料を混合する方法を利用してもよい。

上記i)、ii)、およびiii)のいずれの方法においても、混合には、各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ポート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は $500 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当であり、好ましくは $700 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には $0.5 \sim 6$ 時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性の雰囲気を利用する。一般に上

記4) の蛍光体原料として、ユーロピウムの価値が三価のユーロピウム化合物が用いられるが、その場合には焼成過程において、上記弱磁性の氛围気によって三価のユーロピウムは二価のユーロピウムに還元される。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体が得られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造される二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体は、組成式(I)：



(ただし、 M^a はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^b はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； X はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； X' はF、

C₂、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして a および x はそれぞれ $0 < a \leq 4.0$ および $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされるものである。

第1図は、上述の製造法に従って製造される本発明の蛍光体の具体例であるBaFBr·CsI:Eu²⁺蛍光体、BaFBr·CsCl:Eu²⁺蛍光体およびBaFBr·CsBr:Eu²⁺蛍光体のX線回折パターン〔それぞれ(a)、(b)および(c)〕、並びに従来公知のBaFBr:Eu²⁺蛍光体およびCsIのX線回折パターン〔それぞれ(d)および(e)〕を示すものであり、これらのX線回折パターンはいずれもCu、K α で測定したものである。

第1図-(a)、(b)および(c)から、上記組成式(I)におけるX'の異なる本発明の三種の蛍光体はいずれも同様の結晶構造を有していることが明らかである。また、本発明の蛍光体は組成的には従来公知のBaFBr:Eu²⁺蛍光体

にCsX'を付加したものであるが、第1図-(a)、(b)および(c)と第1図-(d)との比較から明らかのように、本発明の蛍光体の結晶構造はBaFBr:Eu²⁺蛍光体の結晶構造とは全く異なるものである。さらに第1図-(a)と第1図-(e)との比較から明らかのように、本発明のBaFBr·CsI:Eu²⁺蛍光体の結晶構造は、CsIの結晶構造とも全く異なるものである。なお、CsClおよびCsBrはCsIと同様の結晶構造を有しており、従って本発明のBaFBr·CsCl:Eu²⁺蛍光体およびBaFBr·CsBr:Eu²⁺蛍光体の結晶構造もまた、それぞれCsClおよびCsBrの結晶構造とは全く異なるものである。

なお、第1図-(a)、(b)および(c)に示される本発明の蛍光体のX線回折パターンはいずれもCsX'の量を表わすa値が1の場合のものであるが、a値の変化に伴なってX線回折パターンはそのピーク位置が連続的に変化することが確認されている。しかしながら、a値が0に近づ

いてもそのX線回折パターン中にBaFBr:Eu²⁺蛍光体特有のピークは見られず、このような点から本発明の蛍光体の結晶構造は、従来公知のBaFBr:Eu²⁺蛍光体の結晶構造とは異なるものであるということができる。

以上、BaFBr·aCsI:Eu²⁺蛍光体、BaFBr·aCsCl:Eu²⁺蛍光体およびBaFBr·aCsBr:Eu²⁺蛍光体の場合を例にとって本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の結晶構造を説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその結晶構造は上述と同様であることが確認されている。

本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体はX線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、450~900nmの可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝光を示す。

第2図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の輝光スペクトルを例示するものであり、第2図において曲線1、2およ

び3はそれぞれBaFBr·CsCl:Eu²⁺蛍光体、BaFBr·CsBr:Eu²⁺蛍光体およびBaFBr·CsI:Eu²⁺蛍光体の輝屈励起スペクトルである。

第2図から、本発明の蛍光体は放射線照射後450~900nmの波長領域の電磁波で励起すると輝屈発光を示し、特に800nm以下の波長領域の電磁波で励起する時高輝度の輝屈発光を示すことが明らかである。また第2図から、本発明の蛍光体の輝屈励起スペクトルの最大ピークの位置は、蛍光体を構成するCsX'のX'がそれぞれCl(曲線1)、Br(曲線2)およびI(曲線3)である間に後者のものほど長波長側にあることがわかる。

第3図は、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の輝屈発光スペクトルを例示するものであり、第3図において曲線1、2および3はそれぞれ上記のBaFBr·CsCl:Eu²⁺蛍光体、BaFBr·CsBr:Eu²⁺蛍光体およびBaFBr·CsI:Eu²⁺蛍光体の

輝屈発光スペクトルである。

第3図から明らかのように、本発明の蛍光体は近紫外乃至青色領域に輝屈発光を示し、その輝屈発光スペクトルのピークは約390~400nmの波長領域にある。従って、本発明の蛍光体を放射線照射後500~800nmの波長領域の電磁波で励起する場合には、輝屈発光と励起光との分離が容易であり、かつその輝屈発光は高輝度となる。また第3図から、本発明の蛍光体の輝屈発光スペクトルの最大ピークの位置は、上記の輝屈励起スペクトルの最大ピーク位置と同様に、蛍光体を構成するCsX'のX'がそれぞれCl(曲線1)、Br(曲線2)およびI(曲線3)である間に、後者のものほど長波長側にあることがわかる。

以上、BaFBr·CsCl:Eu²⁺蛍光体、BaFBr·CsBr:Eu²⁺蛍光体およびBaFBr·CsI:Eu²⁺蛍光体の場合を例にとって、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体の輝屈励起スペクトルおよび輝屈発光

スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその輝屈励起スペクトルおよび輝屈発光スペクトルは、上述と同様であることが確認されている。

なお、本発明の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射して励起する場合にも近紫外乃至青色領域に発光(瞬時発光)を示し、その発光スペクトル(瞬時発光スペクトル)は輝屈発光スペクトルとほぼ同様である。

第4図は、本発明のBaFBr·aM²⁺I:Eu²⁺蛍光体におけるa値と輝屈発光輝度[80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光(632.8nm)で励起した時の輝屈発光輝度]との関係を示すグラフであり、曲線1はBaFBr·aCsI:Eu²⁺蛍光体の場合、曲線2はBaFBr·aRbI:Eu²⁺蛍光体の場合である。なお、第4図において上記曲線と縦軸とが交わる点は、a=0の蛍光体、すなわち従来公知のBaFBr:Eu²⁺蛍光体の輝屈発光輝度

を表わす。

第4図から明らかのように、BaFBr·aCsI:Eu²⁺蛍光体の場合(曲線1)に、その輝屈発光輝度は0<a<1.0の範囲においてはa値の増加に従って徐々に増大し、約a=1.0で最大となり、a値が1.0よりもさらに大きくなるとa値の増加に従って急激に低下し、そしてa値が4.0よりも大きくなると輝屈発光輝度は測定不能な程度にまで低下する。特にa値が0<a≤1.5の範囲にある場合に、BaFBr·aCsI:Eu²⁺蛍光体は従来公知のBaFBr:Eu²⁺蛍光体よりも高輝度の輝屈発光を示す。なお、BaFBr·aCsI:Eu²⁺蛍光体以外の本発明のM²⁺=Csである蛍光体についても、a値と輝屈発光輝度との関係は第4図曲線1と同じような傾向にあることが確認されている。

以下余白

一方、 $BaFBr \cdot aRbI : Eu^{2+}$ 蛍光体の場合（曲線2）にはその輝度はa値の増加に従って低下し続け、 $BaFBr \cdot aCsI : Eu^{2+}$ 蛍光体の場合と同様にa値が4.0よりも大きくなると輝度は測定不能な程度にまで低下する。 $BaFBr \cdot aRbI : Eu^{2+}$ 蛍光体以外の本発明の $M^+ = Rb$ である蛍光体についてもa値と輝度との関係は第4図曲線2と同じような傾向にあることが確認されている。

以上に説明した発光特性から、本発明の蛍光体は、医療診断を目的とするX線撮影等の医療用放射線撮影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などに適用される輝度性蛍光体を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として、特に有用である。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】

溴化バリウム (BaF_2) 175.3 g、臭化バリウム ($BaBr_2 \cdot 2H_2O$) 333.2 g

実施例1において、溴化セシウムの代りに臭化セシウム ($CsCl$) 336.8 gを用いること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ($BaFBr \cdot CsCl : 0.001 Eu^{2+}$)を得た。

この蛍光体についてX線回折測定を行なったところ、第1図-(b)に示すようなX線回折パターンが得られた。得られたX線回折パターンは、公知の $BaFBr : 0.001 Eu^{2+}$ 蛍光体のX線回折パターン [第1図-(d)]、および蛍光体原料である $CsCl$ のX線回折パターンのいずれとも異なるものであった。

【実施例2】

実施例1において、溴化セシウムの代りに臭化セシウム ($CsBr$) 425.6 gを用いること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ($BaFBr \cdot CsBr : 0.001 Eu^{2+}$)を得た。

溴化セシウム (CsI) 519.6 g、および臭化ユーロピウム ($EuBr_3$) 0.783 gをポールミルを用いて充分に混合した。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて900°Cの温度で1.5時間かけて行なった。焼成が完了したのち、焼成物を炉外に取り出して冷却した。

このようにして、粉末状の二価ユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体 ($BaFBr \cdot CsI : 0.001 Eu^{2+}$)を得た。

この蛍光体についてX線回折測定を行なったところ、第1図-(a)に示すようなX線回折パターンが得られた。得られたX線回折パターンは、公知の $BaFBr : 0.001 Eu^{2+}$ 蛍光体、および蛍光体原料である CsI のいずれのX線回折パターン [それぞれ第1図-(d)および(e)]とも異なるものであった。

【実施例3】

この蛍光体についてX線回折測定を行なったところ、第1図-(c)に示すようなX線回折パターンが得られた。得られたX線回折パターンは、公知の $BaFBr : 0.001 Eu^{2+}$ 蛍光体のX線回折パターン [第1図-(d)]、および蛍光体原料である $CsBr$ のX線回折パターンのいずれとも異なるものであった。

次に、実施例1～3で得られた各々の蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光 (波長: 632.8nm) で励起したときの輝度発光スペクトル、およびその輝度発光のピーク波長における輝度励起スペクトルを測定した。得られた結果を第3図および第2図に示す。

第3図において、

曲線1: $BaFBr \cdot CsCl : 0.001 Eu^{2+}$
蛍光体 (実施例2) の輝度発光スペクトル
曲線2: $BaFBr \cdot CsBr : 0.001 Eu^{2+}$
蛍光体 (実施例3) の輝度発光スペクトル
曲線3: $BaFBr \cdot CsI : 0.001 Eu^{2+}$ 蛍

光体（実施例1）の輝尻助起スペクトルである。

また、実施例1～3で得られた各々の蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光で助起したときの輝尻発光の輝度を測定した。その結果を、従来のBaFBr:0.001Eu²⁺蛍光体の同一助起下において測定した輝尻発光の輝度と比較して第1表に示す。

以下余白

第1表

相対輝尻発光輝度	
実施例1	115
実施例2	105
実施例3	110
BaFBr:0.001Eu ²⁺	
蛍光体	100

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の二価ユーロピウム試活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaFBr·CsI:0.001Eu²⁺蛍光体、BaFBr·CsCl:0.001Eu²⁺蛍光体およびBaFBr·CsBr:0.001Eu²⁺蛍光体のX線回折パターン〔それぞれ(a)、(b)および(c)〕、並びに従来公知のBaFBr:0.001Eu²⁺蛍光体およびCsIのX線回折パターン〔それぞれ

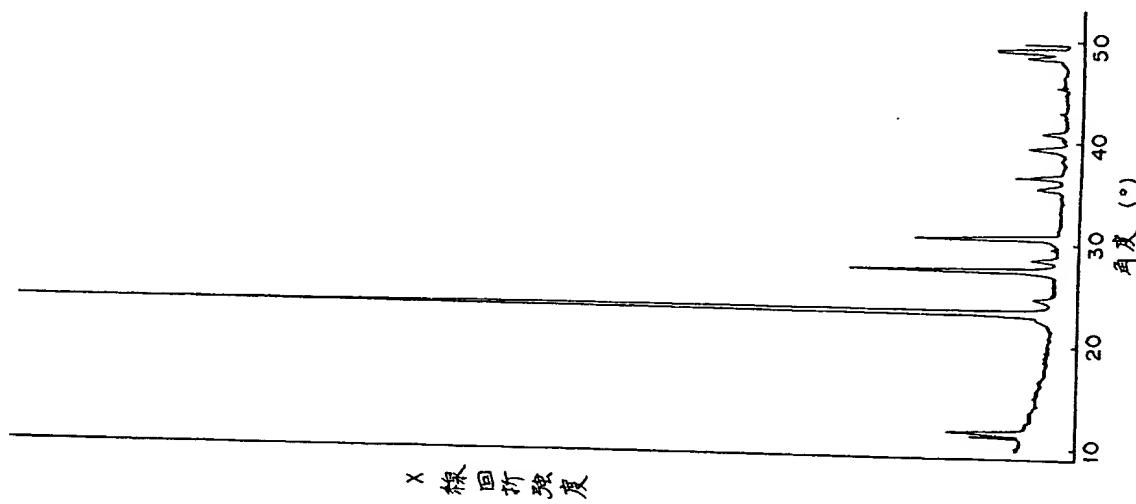
(d)および(e)〕を示す図である。

第2図は、本発明の二価ユーロピウム試活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaFBr·CsCl:0.001Eu²⁺蛍光体、BaFBr·CsBr:0.001Eu²⁺蛍光体およびBaFBr·CsI:0.001Eu²⁺蛍光体の輝尻助起スペクトル（それぞれ曲線1、2および3）である。

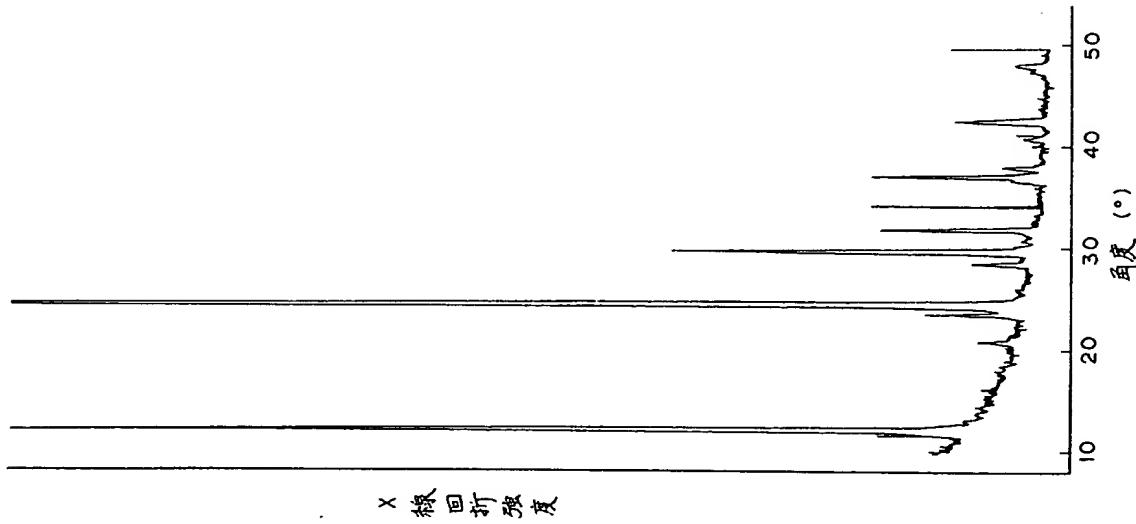
第3図は、本発明の二価ユーロピウム試活複合ハロゲン化物蛍光体の具体例であるBaFBr·CsCl:0.001Eu²⁺蛍光体、BaFBr·CsBr:0.001Eu²⁺蛍光体およびBaFBr·CsI:0.001Eu²⁺蛍光体の輝尻発光スペクトル（それぞれ曲線1、2および3）である。

第4図は、本発明のBaFBr·aM²⁺I:0.001Eu²⁺蛍光体におけるa値と輝尻発光輝度との関係を示すグラフであり、曲線1はBaFBr·aCsI:0.001Eu²⁺蛍光体の場合、曲線2はBaFBr·aRbI:0.001Eu²⁺蛍光体の場合である。

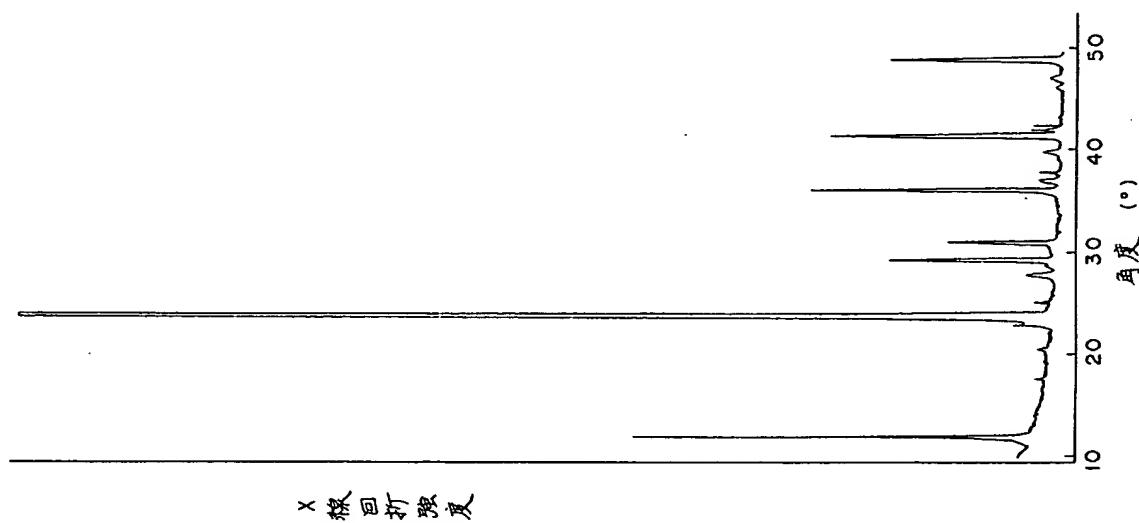
第1 図 (a)



第1 図 (b)

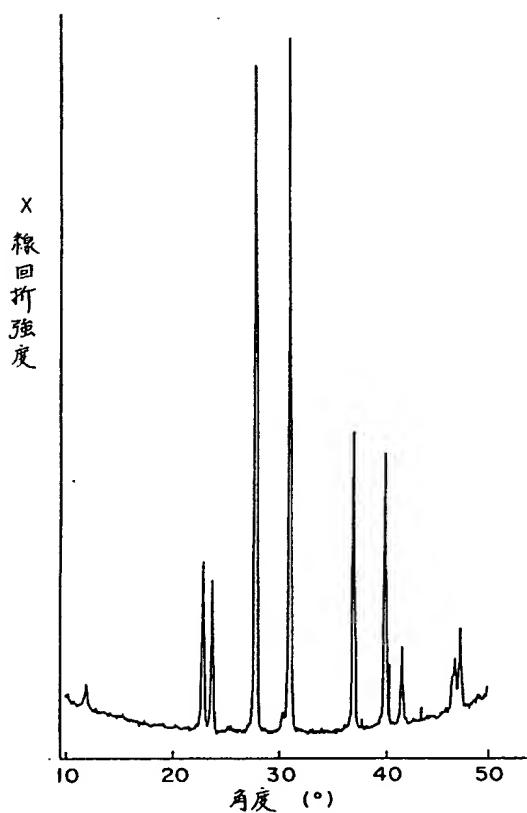


第1圖(c)



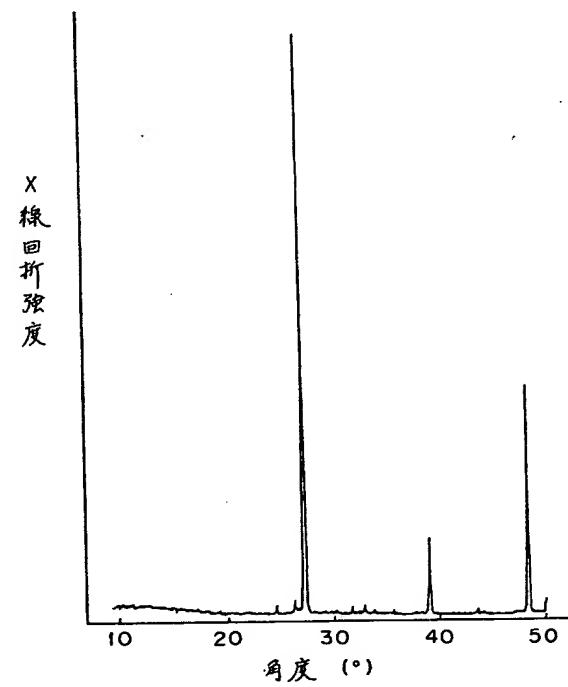
X線回折強度

第1圖(d)



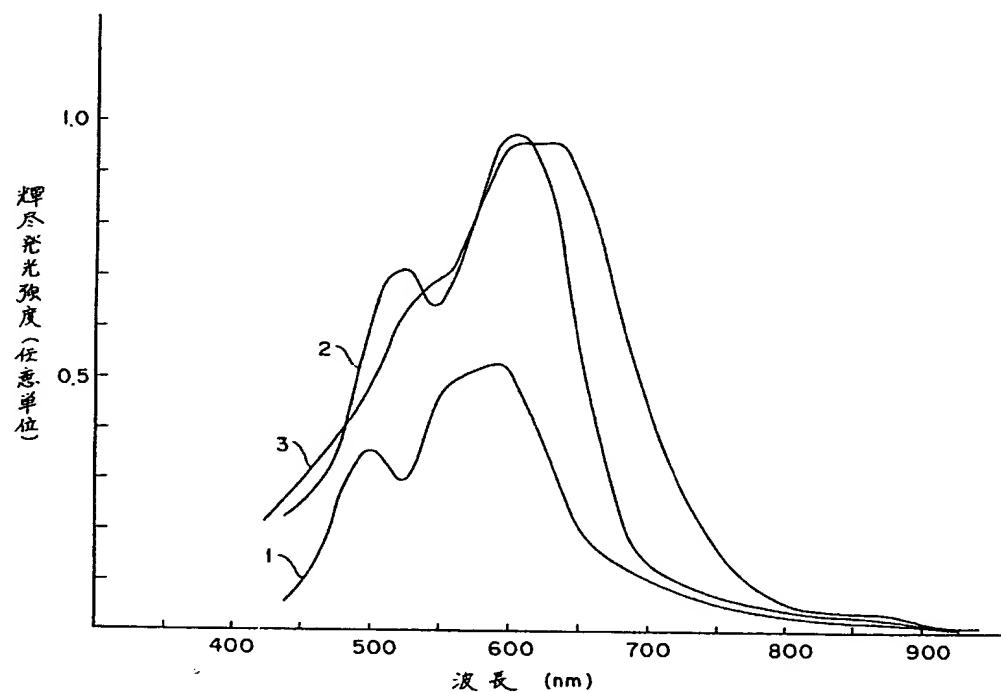
角度 (°)

第1圖(e)

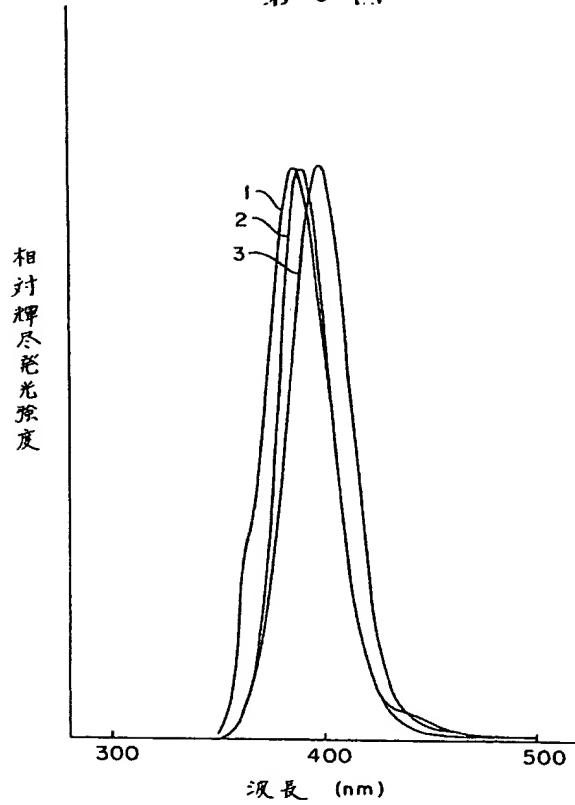


角度 (°)

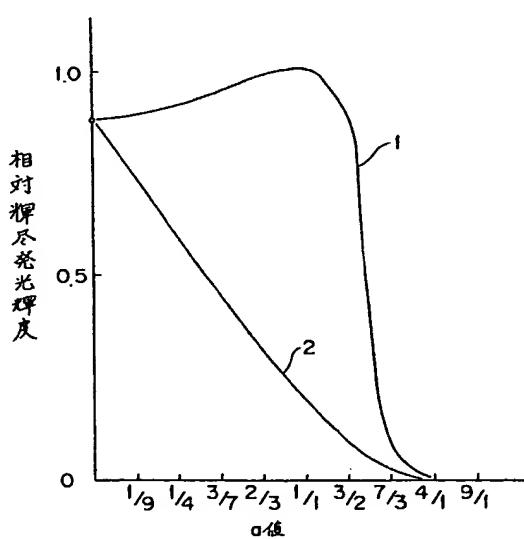
第2圖



第3圖



第4圖



昭和58年11月28日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第208727号

2. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

3. 稽正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社

4. 代理人

住 所 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階

☎ (358)1798/9

氏 名 (7467) 弁理士 柳川泰男



5. 稽正命令の日付

自 免

6. 稽正により増加する発明の数

な し

59.11.29

7. 稽正の対象

図 面

出願第二類

8. 稽正の内容

出願時の願書に添付した図面のうち第4図を
ここに添付した第4図と差し換える。

第4図

